1-مقدمة

حسب ميكانيكا الكم، توجد مدارت (اغلفة) تكون فيها كثافة الاحتمال مسموحة للإلكترون. حيث تم تعريف هذه الأغلفة بواسطة مجموعة من الأعداد الكمية تدل على متغيرات الحركة الإلكترونية ومنها:

1. العدد الكمي الأساسي (principal quantum number, **n**)، والذي يرتبط بطاقة الإلكترون أو حجم الغلاف. ويأخذ القيم ... n= 1,2,3 ويرمز لها بالرموز K, L, M, N
2. العدد الكمي المدارى(orbital quantum number, $\boldsymbol{\ell}$) يرتبط بالعزم الزاوي للمدارات الفرعية الموجودة ضمن الغلاف الواحد ويأخذ القيم(n−1) (n−2) ℓ = 0,1,2 ويرمز إلى المدارات الفرعية بالرموز s, p, d, f
3. العدد الكمي المغناطيسي (magnetic quantum number, **m**)، ويحدد عدد حالات الطاقة(الإلكترونات) في المدار الفرعي و يأخذ القيم
$\boldsymbol{\ell}...2,\ 1,0,-1,-2,..-\boldsymbol{\ell}$.
4. العدد الكمي المغزلي (spin quantum number, **s**)و ينشأ من العزم المغزلي الذاتي للإلكترون و يأخذ القيم)($\mp\frac{1}{2}$) بناء على اتجاه الدوران.

وهكذا نجد أن هذين العددين (s,m) يصفان حالات طاقة الإلكترون الموجود خلال المدارات الفرعية.
تنشأ هذه الأعداد الكمية الأربعة من حل معادلة شرودنجر (Schrödinger) و مبدأ باولى (Pauli)لاستبعاد وجود أكثر من إلكترون له نفس الأعداد الكمية الأربعة في نفس الوقت.
تسمى الإلكترونات التي تحتل المدارات الخارجية بإلكترونات التكافؤ (valence electron) وتكون هذه المسؤولة عن الربط بين الذرات لتكوين جزيئات أو بلورات.
الإلكترونات هي تستخدم الأعداد والرموز السابقة لوصف حالات (مستويات) الطاقة الإلكترونية في الذرة حيث يدل كل رمز على حالة طاقة معينة.

حالات الطاقة في المدارات الإلكترونية

العدد الكمي الرئيسي، n	رمز المدار	قيم l	اسم المدار الفرعي	عدد المدارات الفرعية	عدد الإلكترونات في المدار: الفرعي	الرئيسي
1	K	0	s	1	2	2
2	L	0 1	s p	1 3	2 6	8
3	M	0 1 2	S p d	1 3 5	2 6 10	18
4	N	0 1 2 3	s p d f	1 3 5 7	2 6 10 14	32

2- نظرية الحزم Band Theory

في نظرية الحزم يؤخذ الجهد الدوري للشبيكة البلورية بنظر الاعتبار وهذا الجهد له تأثير على الخصائص للمادة الصلبة. فعندما تأخذ الجهد الدوري في الحسابات فان مستويات الطاقة للذرات المنفصلة تتداخل مع بعضها لتكون حزم الطاقة (energyg band) منفصلة بعضها عن البعض مناطق محظورة (Forbiddein band)

من تأثيرات الجهد الدوري للبلورة على الصفات العامة الالكترونية للمواد الصلبة وكما يلي:

1. طيف طاقة الالكترون في البلورة يتضمن انطقة مستمرة بخلاف طيف الذرة المعزولة التي تتميز بالمستويات المنفصلة.

2. من دراسة حزم الطاقة والدوال المعصية المرافقة لها يمكن التمييز بين المعادن واشباه الموصلات والعوازل.

3. حساب كثافة الحالات وسطح فيرمي يقدم معلومات مهمة عن خصائص المواد كأنها تمتلك كتلة فعالة m^* وقد تكون هذه الكتلة اكبر من او اصغر من m او تكون سالبة وكما سيتبين ذلك لاحقا.

في دراسة المواد الصلبة تتعامل مع اعداد كبيرة من الذرات المتفاعلة (بحدود 10^{23} او اكثر) وحساب الدوال الموجية لها يعد أمراً صعباً لذا يجب القيام ببعض الفرضيات لتبسيط تلك تلك المسائل.

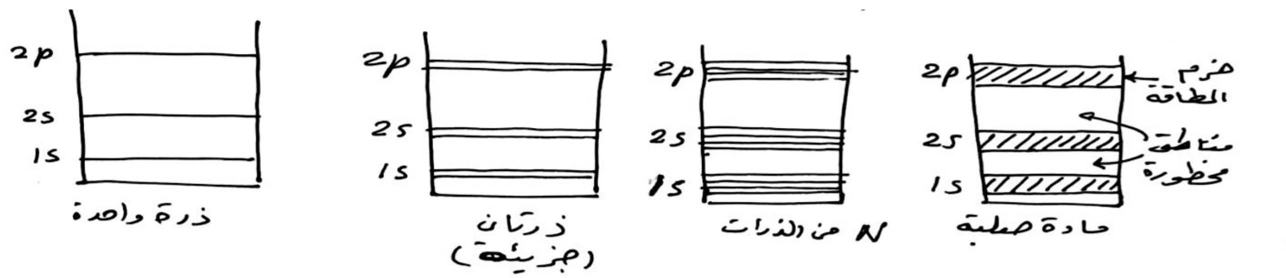
1. نفرض ان نوى الذرات ثابتة (مقارنة مع حركة الالكترونات)

2. تقريب مسألة الالكترونات المتعددة الى تقريب الالكترون الواحد one electron approximation

في حالة الذرة المعزولة فان مستويات الطاقة لها متقطعة حسب نظرية بور وتعتبر الذرة عبارة عن بئر جهد يتحرك الالكترون بداخله ويمكن تحديد خصائص الذرة محل معادلة شرود نكر لتحصل على سلسلة في المستويات المتقطعة هي 1s, 2s, 2p ....الخ.

في حالة الذرتين (جزيئة) فان الذرتان مع بعضها تكون بئري جهد double well و مستويات الطاقة لها منفصلة بعضها عن البعض الآخر.

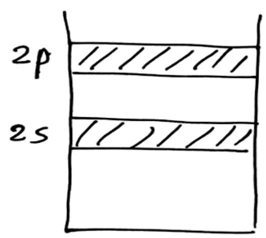
في حالة مجموعة من الذرات لتكوين المادة الصلبة ونتيجة التفاعل المتبادل بين هذه الذرات تنشئ مستويات مستمرة للطاقة لتشكل حزم الطاقة ما وتفصل حزمة على الاخرى بفجوات أو مناطق محظورة وذلك بسبب قاعدة الاستبعاد لباولي مما يجعل المستوي منفصل قليلا عن الأخر.



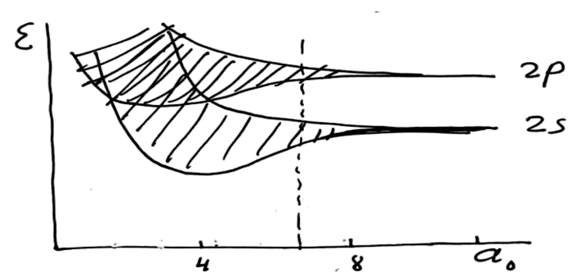
المواد الصلبة لها حزم طاقة تتجمع هذه الحزم في مستويات الطاقة لكل ذرة لتشكيل حزمة طاقة مستمرة تفصل بين هذه الحزم فجوات طاقة أو مناطق محظورة.

اذا اخذنا مستويات الطاقة بين ذرات المعدن ورسمت هذه المستويات كدالة لثابت الشبيكة a تلاحظ ان عرض الحزم المتكونة سوف يزداد بنقصان المسافة البينية بين الذرات كما في الشكل (a) وكلما قلت المسافة البينية بين الذرات تتشكل الحزم فان اخذنا مسافة معينة تبدو الحزم كما في الشكل (b).

الدوال الموجية التي تصف الحالات الالكترونية في حزم الطاقة تسمى **بالمدارات البلورية** وهذه المدارات خاصة بالمادة الصلبة وليست مقتصرة على ذرة معينة. **والذي يحدد خصائص المادة الصلبة** هي 1.شكل الحزمة 2.المسافة بين هذه الحزم 3.عدد الإلكترونات المتواجدة في كل حزمة.

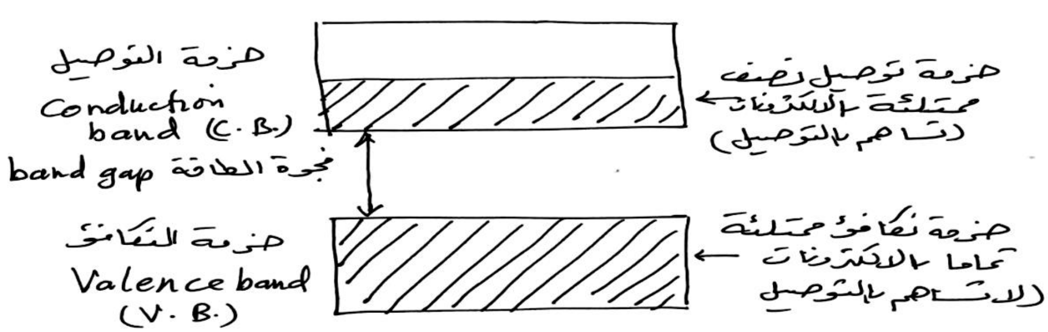


(b)



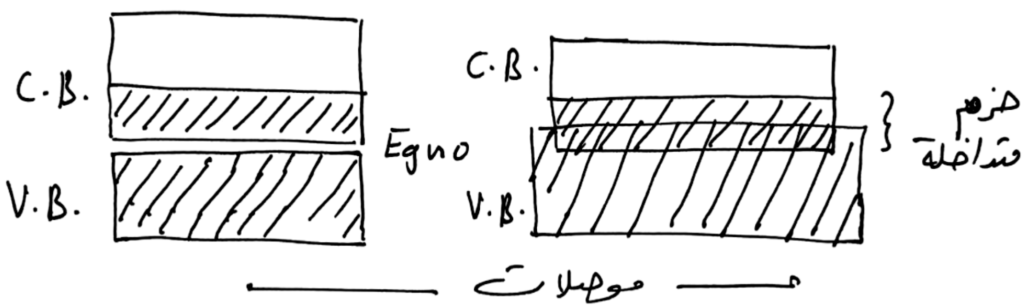
(a)

تسمى الحزمة الاخيرة في المادة الصلبة بحزمة التوصيل (Conduction band) أما الحزمة التي تسبقها فتسمى بحزمة التكافؤ (Valence band) وفجوة الطاقة هي التي تفصل بين حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل.

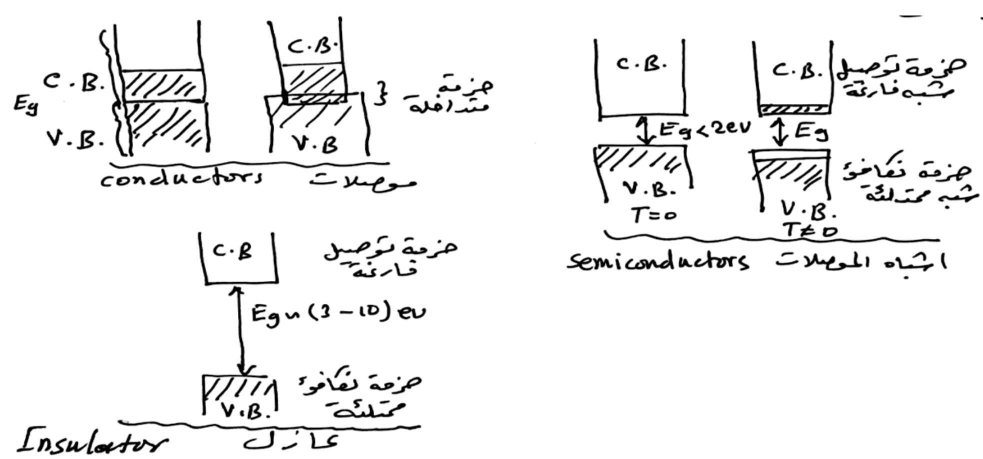


يمكن التمييز بين المواد المختلفة حسب شكل وطبيعة هذه الحزم، الشكل يوضح الفرق بين حزم الموصلات واشباه الموصلات والعوازل.

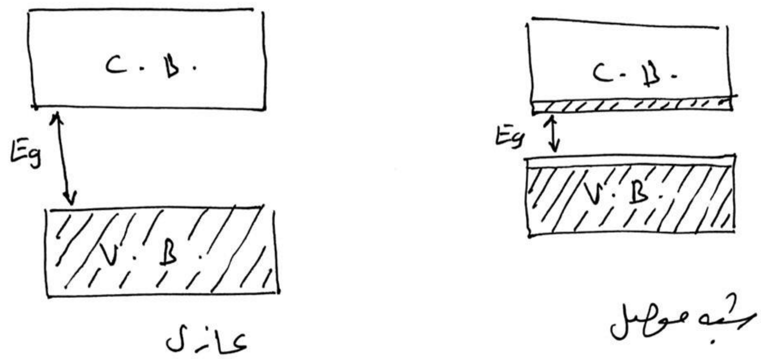
حزمة التوصيل هي المسؤولة عن التوصيل الكهربائي فاذا كانت الحزمة نصف ممتلئة فهذا يعني ان المادة موصلة. اما فجوة الطاقة E_g في هذه الحالة فهي أما صفراً أو مقارية جدا من الصفر ويمكن ان تكون حزمة التكافؤ متداخلة مع حزمة التوصيل اي لا وجود إلى فجوة الطاقة.



حزمة التوصيل في اشباه الموصلات ، عند $(T = 0)$ تكون فارغة تماماً واشباه الموصلات تسلك سلوك العازل.اما عندما $(T > 0)$ فان حزمة التوصيل تحوي عدد قليل من الالكترونات وحزمة التكافؤ تكون شبه ممتلئة وهذا يفسر التوصيلية القليلة مقارنة مع الموصلات و فجوة الطاقة (E_g) اكبر من الموصلات وهي بحدود $(E_g < 2\ eV)$.



اما في المواد العازلة فان فجوة الطاقة تكون بين $(E_g \sim 3 - 10eV)$ وكذلك حزمة التوصيل .C.B فارغة تماماً من الالكترونات أما حزمة التكافؤ فهي ممتلئة تماما بالإلكترونات هنا لا تستطيع الالكترونات الوصول إلى حزمة التوصيل بسبب فجوة الطاقة الكبيرة.



يمكن حساب الطاقة الحرارية الناتجة عن درجة حرارة الغرفة T=300

$$E = k_B T = 1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K} \times 300\ K$$

$$E = 0.0258\ eV$$

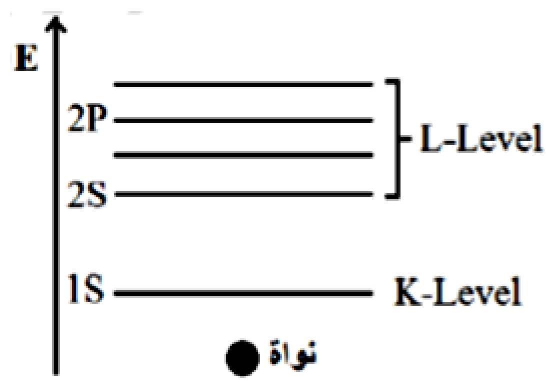
قيم فجوة الطاقة (E_g) لبعض المواد الشبة موصلة

قيم Eg لبعض المواد شبه الموصلة

	Elements (or compounds)	E_g (eV)
عناصر اشباه الموصلات	Ge	0.67
	Si	1.1
مركبات اشباه الموصلات	GaAs	1.43
	GaP	2.26
	InAs	0.35
	CdS	2.24
	ZnO	3.2
	ZnS	3.6

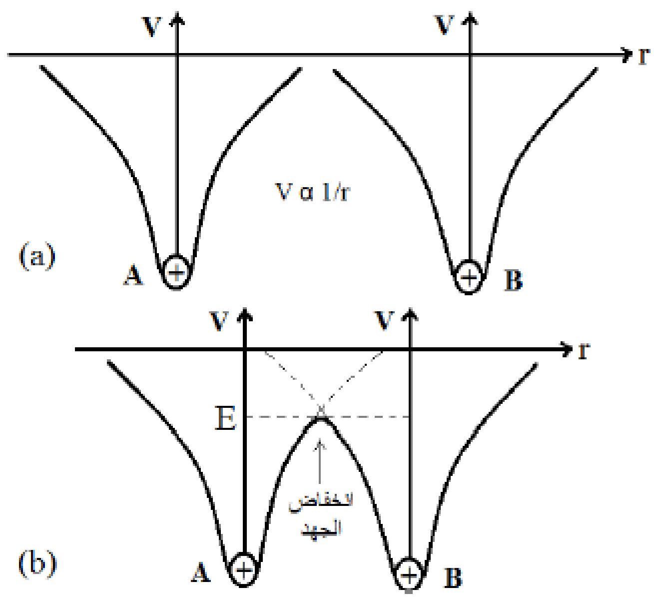
3- مستويات الطاقة وحزم الطاقة (Energy Levels and Energy Bands)

من المعروف ان الالكترونات في حركتها في الذرة تستقر في اغلفة حول النواة وفي مستويات ذات طاقة محددة. تقل طاقة ارتباطها بالنواة كلما ابتعدت هذه المستويات عن مركز النواة وبذلك يسهل انطلاقها بحرية. ولا تتساوى طاقات الالكترونات الموجودة في غلاف واحد (عدا غلاف K) بل تتفاوت بقدر قربها او بعدها عن النواة. ويبين الشكل رسما توضيحية لذرة منفردة (معزولة عن باقي الذرات (أي بأهمال تأثير الذرات الأخرى عليها) ويلاحظ بأن الالكترونات تبدأ أولا بأشغال المستويات القريبة من النواة (ذات الطاقة الاقل) بحيث أن كل مستوي لا يمكن أن يحوي أكثر من الكترونين فقط لهما دوران برمي متعاكس في الاتجاه وذلك حسب مبدأ باولي للاستبعاد.



مستويات الطاقة في ذرة معزولة

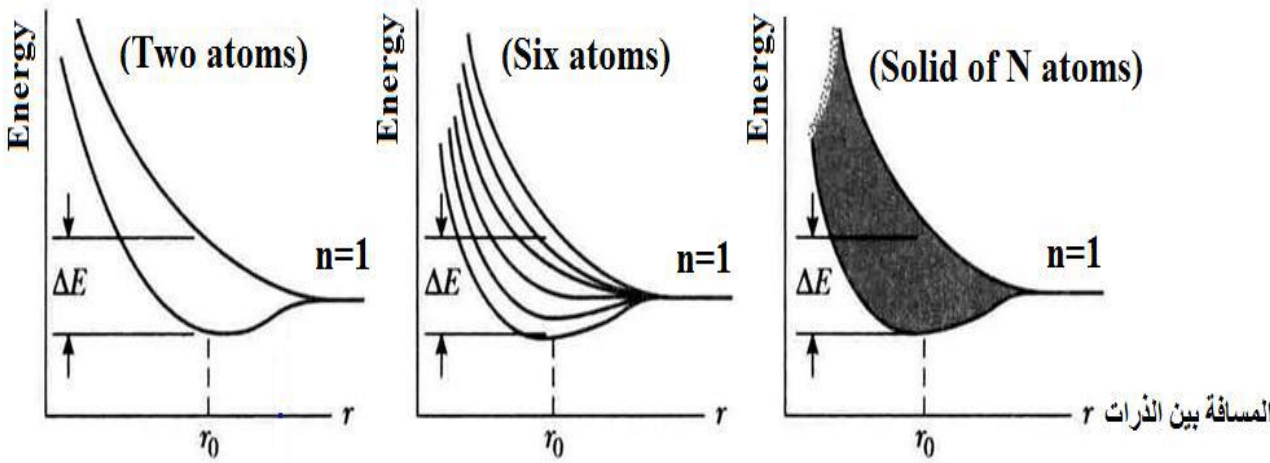
ان السؤال الذي يطرح نفسه الآن هو ماذا يحدث لهذه المستويات عند تجمع الذرات لتكوين المادة الصلبة؟ عند اخذ ذرة منفردة فأن الالكترون يتحرك حول النواة ويكون تحت تأثير جاذبية النواة فأذا كان لهذا الالكترون ان يتحرر من جذب النواة فعليه أن يعبر حاجز الجهد وهذا الجهد يتناسب عكسيا مع المسافة من النواة اي ان ($V \propto \frac{1}{r}$) وهكذا يكون منحني الجهد كما موضح في الشكل (a).



a- حاجز الجهد لذرتين متباعدتين
b- انخفاض حاجز الجهد عند تقارب الذرتين

والان عند تقارب الذرتين A وB من بعضهما البعض فأنه كلما ازداد التقارب بينهما اصبحت قوة التجاذب بين النواة الواحدة والالكترونات الاخرى اشد وينتج عن ذلك انخفاض حاجز الجهد في المجال ما بين الذرتين وكما هو موضح في الشكل (b). في حين يبقى حاجز الجهد عالية في الطرف الاخر للذرتين. آن زيادة التقارب بين الذرتين يؤدي الى تداخل اغلفتها وبهذا ينخفض حاجز الجهد بينهما الى الحد الذي يصبح فيه مستوي الطاقة E الموضح في الشكل واحدة لكل من الذرتين. فأذا كان لكل مستوي الكترون واحد فأن تداخل المستويين يعني أن المستوي الموحد للذرتين سيضم الكترونين وعندئذ يتعذر التمييز بين الكترون الذرة A والذرة B. آن احتواء المستوي لالكترونين لا يتعارض مع قاعدة باولي للاستبعاد شرط ان يكون للالكترونين دوران برمي متعاكس ($S = \mp\frac{1}{2}$). ففي كل الأحوال يسع كل مستوي الكترونان يختلفان في الطاقة قليلا بحيث يكون لكل اتجاه دوراني طاقة. ولكن الصورة تختلف اذا كان المستوي في الذرة المنفردة في الأصل يحتوي على الكترونين فمثلا عند التقاء اربعة ذرات من المادة فأن المستوي ($n = 1$) في كل ذرة يكون له الكترونان وعند تداخل الاغلفة للذرات الأربعة يصبح لدينا ثمانية الكترونات بالمستوي نفسه وهذا يتعارض مع قاعدة باولي للاستبعاد ولهذا يتحتم على المستوي ($n = 1$) أن ينشطر الى اربعة مستويات متقاربة بالطاقة وكل مستوي فيه الكترونان.

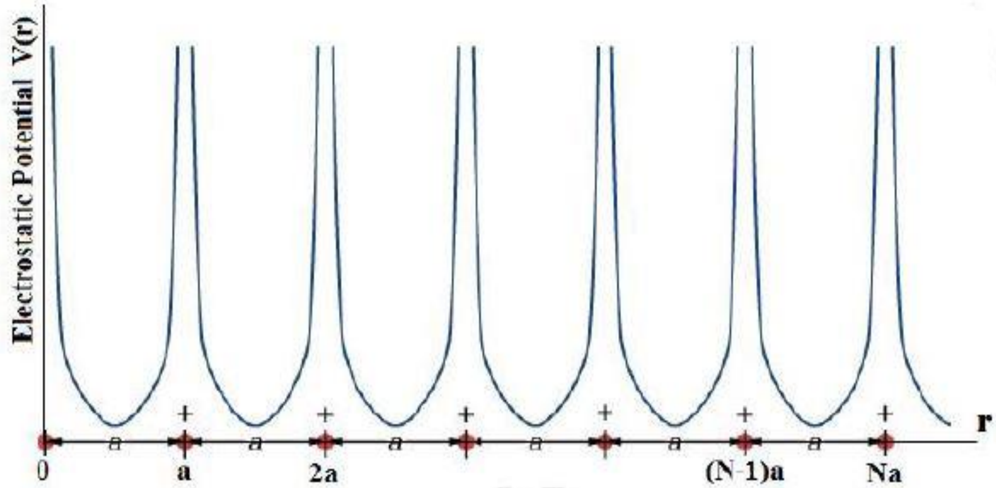
ونستطيع ان نعمم هذا المبدأ بقولنا انه إذا التقى N من الذرات في مادة فأن كل مستوي يجب أن ينشطر إلى N من المستويات ولكل مستوي الكترونان. ان المستوي الواحد يتحول إلى حزمة من المستويات (level band) ولها حزمة طاقة (energy band) تساوي بضع الكترون – فولت وكما هو مبين في الشكل



انشطار المستويات عند تقارب الذرات

5- دالة بلوخ Bloch Function

من المعروف إن القلوب الأيونية الموجبة في البلورة المثالية تترتب على شكل صفوف دورية منتظمة وتكون في حالة غير مســـتقرة حيث تهتز حول مواضـــع توازنها تتحرك الالكترونات الحرة بوجود جهد دوري ناتج عن ترتيب قلوب الايونات في الشبيكة كما مبين في الشكل



الجهد الدوري لبلوخ في بعد واحد لبلورة مثالية.

لقد تمكن بلوخ من دراسة الجهد الكلي لدورية الشبيكة أي جهد البلورة واستنتج إن الجهد يتضمن جهدين أساسيين هما:

أولا": **الجهد الكهرو ستاتيكي** ويرمز لة $Vi(\vec{r})$ وهذا ناجم عن تفاعل الالكترونات مع الايونات الموجبة وهذه المساهمة ل $Vi(\vec{r})$ سوف تمتلك الدورية الانتقالية للشبيكة.

ثانيا": **الجهد** $Ve(\vec{r})$ وهو ناجم عن تفاعل الكترونات التوصيل مع الكترونات التوصيل الأخرى تتحرك خلال شبيكة البلورة.

منها يمكن كتابة الجهد الكلي للبلورة $V(\vec{r})$ بالصيغة الآتية:

$$V(\vec{r}) = Vi(\vec{r}) + Ve(\vec{r}) \quad \text{.......} \quad (1)$$

يمكن كتابة معادلة شرودنكر بالشكل الأتي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 - eV(\vec{r})\right]\psi = E\psi \quad \text{.......} \quad (2)$$

إن الجهد الكلي للبلورة والخاص بالكترونات التوصيل يعطى بالعلاقة الآتية:

$$U(\vec{r}) = -eV(\vec{r}) \quad \text{.......} \quad (3)$$

نعوض معادلة (3) في معادلة (2) نحصل على:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(\vec{r})\right]\psi = E\psi \quad \text{.......} \quad (4)$$

إن الحل العام للمعادلة (4) وجد من قبل بلوخ بالشكل الأتي:

$$\psi(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{\pm 2\mu r} \qquad (5)$$

$$\psi(\vec{r}) = U_k(\vec{r})e^{\pm ik.\vec{r}} \qquad (6)$$

ان الحل في المعادلة (5) غير محدد $\psi(\vec{r}) \to \infty$ وهذا الحل ما نسميه بأمواج متقدمة غير موجودة في الشبيكة بينما الحل الثاني في المعادلة (6) هو عبارة عن أمواج فوقية وهذه المعادلة تمثل نظرية بلوخ.

حيث ان $\vec{k}$: متجه الموجة المرافق لموجة دبرولي وقيمته تساوي ($\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda}$) وان زخم دبرولي يساوي $\vec{p} = \hbar k$ ،حيث يدعى p زخم الإلكترون في البلورة.

ان $U_k(\vec{r})$ هي دالة موجية لا تتوقف على الزمن ولكن على متجه الموجة $\vec{k}$ فقط الذي ينسب عادة إلى زخم الإلكترون فظلا" عن امتلاكها تماثلا" انتقاليا" ($\vec{R}$) اي ان لها نفس دورية الشبيكة وهذا يعني إن:

$$U_k(\vec{r}) = U_k(\vec{r} + \vec{R}) \qquad (7)$$

حيث ان ($\vec{R}$) المتجه الانتقالي للشبيكة.

بتعويض المعادلة (7) في المعادلة (6) نحصل على:

$$\psi k(\vec{r} + \vec{R}) = Uk(\vec{r} + \vec{R})e^{ik(\vec{r}+\vec{R})}$$

$$\therefore \psi_k(\vec{r} + \vec{R}) = \psi_k(\vec{r})e^{ik.\vec{R}} \qquad (8)$$

وهذه المعادلة تسمى بمعادلة بلوخ.

إن ملخص **نظرية بلوخ** **تنص على ان الدوال الذاتية لمعادلة موجة مرافقة لإلكترون تحت تأثير جهد دوري تكون بصيغة حاصل ضرب موجة مستوية متنقلة $e^{\pm ik.\vec{r}}$ مع الدالة $U_k(\vec{r})$ ذات دورية مثل تلك الشبيكة ($\vec{R}$).**

ألان نفترض ان لدينا شبيكة خطية بطول x تتألف من n من الذرات الأحادية،a تمثل المسافة بين الذرات ونفترض إن لدينا غاز الكتروني حر وايونات موجبة بضوء ذلك نستطيع كتابة المعادلتين (6) و(7) بالشكل الاتي:

$$\psi_k(x) = U_k(x)e^{ik.x} \qquad (9)$$

$$U_k(x) = U_k(x+a) \qquad (10)$$

لأية قيمة لx .

ألان، كيف يمكن الإثبات فيزيائيا" نظرية بلوخ لسلسلة خطية أحادية الذرات ذات جهد دوري $V(x) = V(x+a)$. أي إثبات ان $U_k(K)$ في المعادلة (7) هي دالة دورية تمتلك دورية الشبيكة الخطية (a) ذاتها.

ابتداء" نقول ان الكمية $|\psi(x)|^2$ تمثل كثافة الاحتمالية في ميكانيك الكم وهي بهذه الصيغة كمية يمكن قياسها بينما الدالة الموجية $\psi(x)$ نفسها غير ممكنة القياس فيزيائيا". ومن ناحية أخرى عندما تكون الطاقة الكامنة لإلكترون التوصيل $U(x)$ دورية يجب ان تكون جميع الكميات المقيسة والمرافقة لهذا الإلكترون دورية. وهذا يعني ان توزيع كثافة الاحتمالية للالكترونات يجب ان يكون دوريا" مثل دورية الطاقة الكامنة نفسها.

ان هذا يفرض الشرط الاتي على دالة الموجة.

$$|\psi(x+a)|^2 = |\psi(x)|^2 \quad \ldots\ldots (11)$$

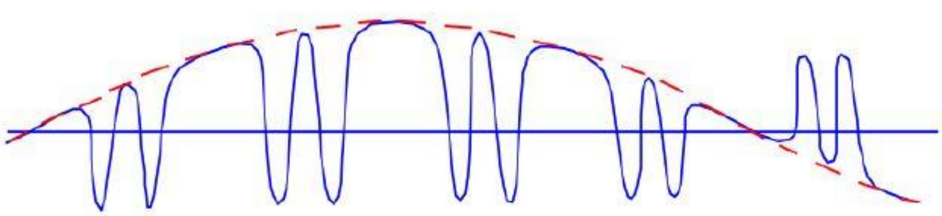
تقتضي المعادلة (11) ضمنا" ان يكون $[c\psi(x) = \psi(x+a)]$ حيث تكون كمية تحقق الشرط $|c|^2 = 1$.ان الدالة الوحيدة التي تحقق متطلبات المعادلة (11) لجميع قيم a هي تلك الدالة التي تكون بصيغة آسية مثل e^{ikx} و e^{ika} تساوي c، حيث ان :k يمثل مقدارا" اعتباطيا" متغير القيمة أي وسيطا". وعلى هذا الأساس نحصل على ما يأتي:

$$e^{ikx}.\psi(x) = \psi(x+a) \quad \ldots\ldots (12)$$

$$\text{or} \quad \psi(x) = e^{-ikx}\psi(x+a)$$

تعرف دالة الحالة $\psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}u_k(\mathbf{r}),$ بدالة بلوخ وهي دالة لها العديد من الخصائص:

أولا، لهذه الدالة شكل موجة مستوية متحركة، كما هو ممثل بالعامل $e^{ik.r}$، مما يعنى أن الالكترون ينتشر خلال البلورة مثل الجسيم الحر. يكون تأثير الدالة $u_k(r)$ هو تعديل هذه الموجة لكى تتذبذب السعة بشكل دورى من خلية إلى أخرى، كما هو مبين بالشكل ادناه ومع ذلك فإن السلوك الاساسى لدالة الحالة لا يتأثر، كما هو الحال فى الموجة المتحركة.



دالة بلوخ. يمثل الخط المتقطع الموجة $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}$ التى تم تعديلها بواسطة $u_k(\mathbf{r})$ كدالة ذرية.

إذا كان الالكترون حراً تماماً حقاً فإن دالة الحالة ψ_k سوف تعطى بالمقدار $(1/V^{1/2})e^{i\mathbf{k}.\mathbf{r}}$ مما يعنى أن الدالة $u_k(\mathbf{r})$ ثابت، ولكن فى الحقيقة الالكترون غير حر نظراً لتفاعله مع الشبيكة وهذا التفاعل يحدد الطابع الخاص للدالة الدورية u_k.

ثانيا، نظرا لأن الالكترون يتصرف كموجة لها المتجه k فإن له طول موجة دى برولى $\lambda = 2\pi/k$ وبالتالى زخم، طبقا لمعادلة دى برولى، يعطى على الصورة،

$$p = \hbar k$$

يطلق على هذا المتجه زخم البلورة للالكترون (كمية حركة الالكترون).

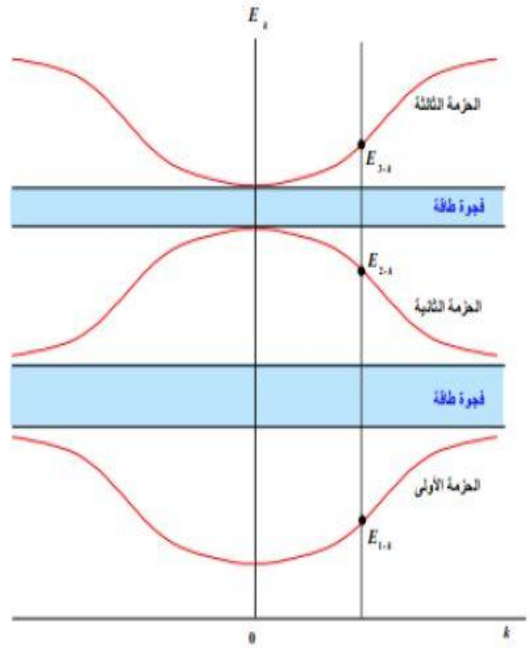
ثالثا، تمثل دالة بلوخ ψ_k مدار بلورى وتكون دالة غير متمركزة (delocalized) خلال الصلب كله وغير متمركزة حول اى ذرة معينة. وهكذا يكون الالكترون مشارك بواسطة البللورة ككل. وهذا يتفق مع البند اولاً الذي وصفنا فيه أن الالكترون يسلك مسلك الموجة المتحركة.

الان، نعيد كتابة معادلة شرودينجر بدلالة الطاقة وذلك بالتعويض فى المعادلة عن الدالة ψ_k بدالة بلوخ وحذف العامل $e^{ik.r}$ وبعد اجراء العمليات اللازمة نحصل على،

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}(\nabla + i\mathbf{k})^2 + V(\mathbf{r})\right]u_k(\mathbf{r}) = E_k\, u_k(\mathbf{r})\,.$$

وهذه المعادلة فى الحقيقة تمثل معادلة الموجة للدالة الدورية $u_k(\mathbf{r})$. وبحل هذه المعادلة نحصل على القيم

الذاتية للطاقة. لاحظ أن المؤثر داخل الاقواس المربعة يكون دالة صريحة فى $\mathbf{k}$ وبالتالى فإن كلا الدالتين الذاتيتين والقيم الذاتية تعتمد على $\mathbf{k}$.



حزم وفجوات الطاقة.

لا تؤدى معادلة القيمة الذاتية إلى حل واحد ولكن تؤدى إلى حلول عديدة، حيث يوجد لكل قيمة من قيم **k** العديد من الحلول التى تمثل مجموعة من الطاقات المنفردة E_{1k}, E_{2k}،.......، كما يبين الشكل التالي.

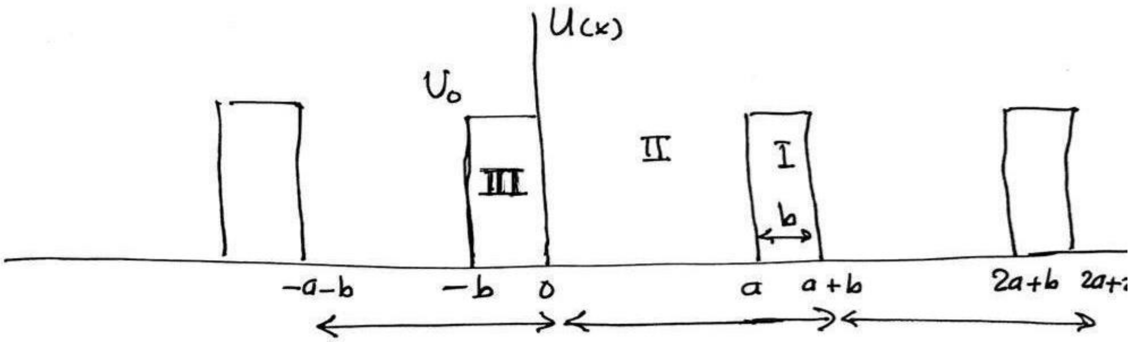
وحيث أن هذه الطاقات تعتمد على **k** فإنها تتغير بشكل متواصل عند تغير **k** على مدى قيمها. وينتج عن كل مستوى طاقة حزمة طاقة، كما هو مبين بالشكل. سنشير من الان فصاعدا إلى القيمة الذاتية للطاقة بالرمز $E_n(\mathbf{k})$ ، حيث يشير الدليل n إلى رقم الحزمة.

لاحظ أن عدد حزم الطاقة يكون كبير (عادة مالانهاية) ولكن نجد أن الحزم السفلية فقط تكون مشغولة بالالكترونات وتغطى كل حزمة مدى معين من الطاقة يمتد من اقل قيمة تأخدها إلى أعلى قيمة عند رسمها فى فضاء **k**. تكون الفترات المحصورة بين الحزم ممثلة لفجوات الطاقة وهى مناطق طاقة ممنوع شغلها بالالكترونات. لاحظ أيضا أن أهمية رسم طيف الطاقة فى فضاء **k** تكمن فى أنه يمكن تصنيف حالات الالكترون خلال الحزمة طبقا لكمية الحركة (الزخم) الذي يكون دالة في **k**.

يقصد بالمدارات البلورية (crystal orbitals) دالات موجية تصف الحالات الالكترونية في الانطقة(الحزم). ان المدارات البلورية تنتشر في كل مكان من الصلب بخلاف المدارات الذرية (atomic orbitals) التي تكون متمركزة حول ذرات خاصة تتلاشى اسيا بعيدا عن تلك الذرات وبموجب ذلك تعد دالة بلوخ $\psi_k(\overrightarrow{r})$ مدارا بلوريا حيث انها تتضمن موجة منتقلة أي يكون الكترون بلوخ مساهما في البلورة بكاملها.

نموذج كرونك - بني (Kronig - Penney model)

افترض كرونك و بني طريقة بسيطة لغرض مسألة الجهد الدوري في بعد ، الذي يمثل جهد البلورة في بعد واحد حيث اعتبر كرونك - بني ان جهد البلورة الدوري يعبر عنه بدلالة سلسلة من بئر جهد مربع كما في الشكل



شكل الجهد الدوري حسب نموذج كرونك - بني

الجهد الدوري $U(x)$

$$U(x) = \begin{cases} U_0 & a<x<a+b \quad (\mathrm{I}) \\ & -b<x<0 \quad (\mathrm{III}) \\ 0 & 0<x<a \quad (\mathrm{II}) \end{cases} \qquad \text{——} (1)$$

معادلة شرودنجر

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U(x)\psi(x) = \epsilon\,\psi(x) \qquad \text{——} (2)$$

حل المعادلة (2) للفترة $a<x<a+b$ فان هذا الحل سوف يتكرر للفترات الاخرى بسبب الدورية

الحل في المنطقة $(0 < x < a)$:

في هذه المنطقة $U = 0$ ، من المعادلة (2) لدينا

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \epsilon\psi$$

$$-\frac{2m}{\hbar^2} * \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} = \epsilon\psi\right]$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$$

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} + \alpha^2\psi = 0} \quad \text{——— (3)}$$

حيث $\alpha^2 = \frac{2m\epsilon}{\hbar^2}$ $\quad \alpha = \sqrt{\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}}$ وحل المعادلة (3)

$$\boxed{\psi(x) = Ae^{i\alpha x} + Be^{-i\alpha x}} \quad \text{——— (4)}$$

والطاقة في هذه الحالة

$$\boxed{\epsilon = \frac{\hbar^2\alpha^2}{2m}} \quad \text{——— (5)}$$

الحل في المنطقة $(a < x < a+b)$:

الجهد في هذه المنطقة يساوي $U = U_0$ فان المعادلة (2)

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U_0\psi = \epsilon\psi$$

$$-\frac{2m}{\hbar^2} * \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi}{dx^2} + U_0\psi = \epsilon\psi\right] * -\frac{2m}{\hbar^2}$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2} \cdot U_0\psi = -\frac{2m\epsilon}{\hbar^2}\psi$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} - \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - \epsilon)\psi = 0$$

$$\boxed{\frac{d^2\psi}{dx^2} - \beta^2\psi = 0} \quad \text{——— (6)}$$

هنا $\beta^2 = \frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - \epsilon) \longrightarrow \beta = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(U_0 - \epsilon)}$ وحل للمعادلة (6) هو

$$\boxed{\psi(x) = Ce^{\beta x} + De^{-\beta x}} \quad \text{——— (7)}$$

الآن نطبق الشروط الحدودية ، الحل يكون مستمراً للدالة ψ
وكذلك مشتقة الدالة ψ' عند $x=0$

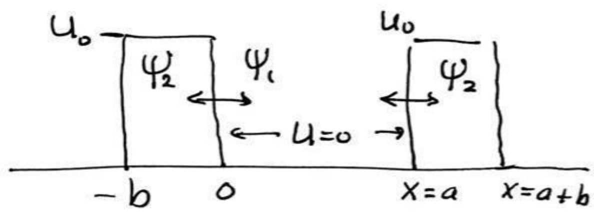
1. $$\psi_1(x)\Big|_{x=0} = \psi_2(x)\Big|_{x=0} \qquad \text{———— (8)}$$

2. $$\psi_1'(x)\Big|_{x=0} = \psi_2'(x)\Big|_{x=0} \qquad \text{———— (9)}$$

الشروط الحدودية عندما $x=a$

3. $$\psi_1(x)\Big|_{x=a} = \psi_2(x)\Big|_{x=a} \qquad \text{———— (10)}$$

4. $$\psi_1'(x)\Big|_{x=a} = \psi_2'(x)\Big|_{x=a} \qquad \text{———— (11)}$$



بتطبيق الشروط الحدودية عندما $x=0$ فان المعادلة (8) و (9)

$$\boxed{A + B = C + D} \qquad \text{———— (12)}$$

$$\boxed{i\alpha A - i\alpha B = \beta C - \beta D} \qquad \text{———— (13)}$$

بتطبيق الشروط الحدودية عندما $x=a$ وكما يلي :

$$\psi(a<x<a+b) = \psi(-b<x<0)\, e^{ik(a+b)} \qquad \text{———— (14)}$$

العلاقة (14) هي نظرية بلوخ عند تطبيق الشرط (10)، (11)
عند $x=-b$ نحصل على :

$$A e^{i\alpha a} + B e^{-i\alpha a} = (C e^{-\beta b} + D e^{\beta b}) e^{ik(a+b)} \quad \text{—(15)}$$

$$i\alpha(A e^{i\alpha a} - B e^{-i\alpha a}) = \beta(C e^{-\beta b} - D e^{\beta b}) e^{ik(a+b)} \quad \text{—(16)}$$

يمكن وضع المعادلات (12) ، (13) ، (15) و (16) بصيغة المصفوفة لايجاد قيم الثوابت A ، B ، C ، D .

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 \\ i\alpha & -i\alpha & -\beta & \beta \\ e^{i\alpha a} & e^{-i\alpha a} & e^{-\beta b+ik(a+b)} & e^{\beta b+ik(a+b)} \\ i\alpha e^{i\alpha a} & -i\alpha e^{i\alpha a} & -\beta e^{-\beta b+ik(a+b)} & -\beta e^{\beta b+ik(a+b)} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A \\ B \\ C \\ D \end{bmatrix} = 0 \quad \text{—(17)}$$

في حالة A ، B ، C ، D لاتساوي صفراً . فان المحدد في المعادلة (17) يساوي صفراً . وبعد اجراء حسابات مطولة نحصل على :

$$\left[\frac{\beta^2-\alpha^2}{2\alpha\beta}\right] \sinh(\beta b)\sin(\alpha a) + \cosh(\beta b)\cos(\alpha a) = \cos k(a+b) \quad \text{—(18)}$$

يمكن تبسيط المعادلة (18) بأخذ الغايات $\lim_{b\to 0}$ و $\lim_{V_0\to\infty}$

نحصل على معادلة مبسطة

$$\boxed{\frac{P\sin\alpha a}{\alpha a} + \cos\alpha a = \cos ka} \quad \text{—(19)}$$

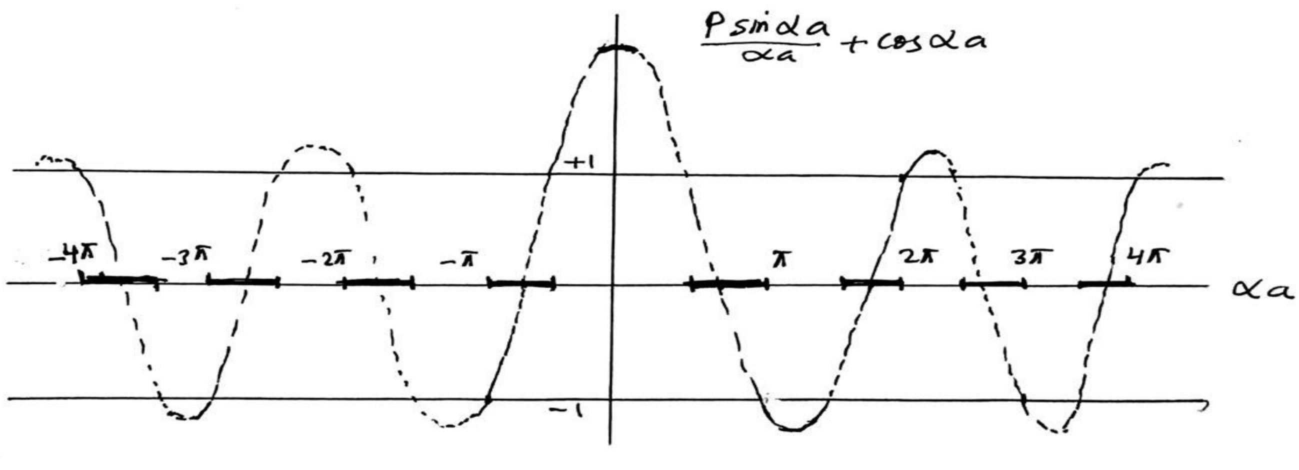
حيث ان $P = \frac{\beta^2 ba}{2}$ هذا العامل هو مقياس لشدة حاجز الجهد (مساحة الحاجز $U_o b$) وان αa هي مقياس الطاقة

بازدياد P ينقص عرض حزمة الطاقة المسموحة.

لدينا حالتين مميزتين لقيمة P.

* الحالة الاولى $P=0$ وهذا يعني ان الالكترون حر تماما اي لا يوجد حاجز للجهد الدوري.
* الحالة الثانية $P \to \infty$ تمثل حالة الالكترونات المشدودة تماماً بالذرة.
* الحالة الثالثة هي الحالة التي تأخذ P قيم بين الحالة الاولى والثانية اي ان $0 < P < \infty$ ، مثلاً نأخذ $P = \frac{3\pi}{2}$

لرسم العلاقة بين $P\frac{\sin \alpha a}{\alpha a} + \cos \alpha a$ مع αa



يمكن تفسير الشكل عند رسم $\frac{P\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a$ مقابل αa
نلاحظ ان القيم التي تحقق المعادلة

$$\boxed{\frac{P\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a=\cos ka}$$

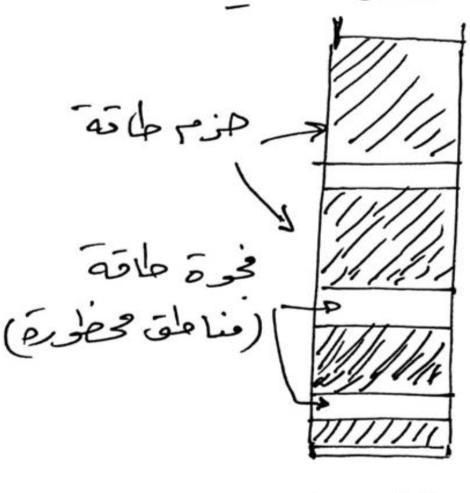
هي التي تساوي في الطرف الايمن $\cos ka$ والمحصورة بين ±1 وهذه القيم هي قيم الطاقة المسموحة، اما التي تقع خارج النطاق اي اكبر من 1 او اقل من -1 تمثل القيم المحظورة كما في الشكل (1).

كل قيم αa التي تقابل القيم الواقعة بين +1 و -1 على المحور العمودي هي القيم المسموحة وتقابل الطاقة المسموحة. اما قيم αa التي تقابل القيم الواقعة خارج هذا النطاق فهي القيم المحظورة من الطاقة.

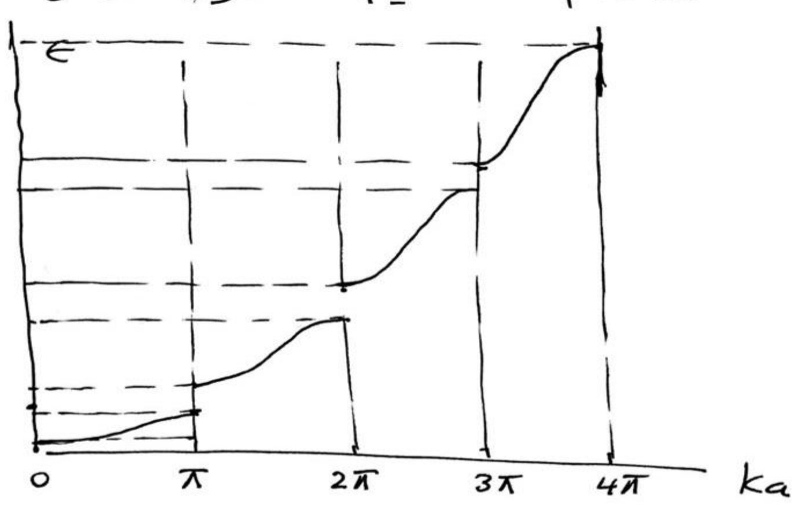
حيث ان

$$\boxed{\epsilon=\frac{\hbar^2}{2m}k^2}$$

عند رسم هذه القيم المسموحة نحصل على الشكل التالي



شكل (3)



شكل (2)

ملاحظة

* يمكن ايجاد قيم K من الشكل (1) وهي القيم المحصورة بين $+1$ و -1 حيث نأخذ قيم $\frac{P\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a$ المحصورة بين $+1$ و -1 والتي تساوي $\cos ka$ حيث نجد منها قيم ka المتاحة وعند رسم هذه القيم مع الطاقة من العلاقة $\epsilon=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$ نحصل على الشكل (2)

قيم ka التي تساوي π و 2π هي مناطق انعكاس براك (حدود منطقة برليون الاولى والثانية ...)

* في حالة $P=0$ بالرجوع الى المعادلة

$$\boxed{\frac{P\sin\alpha a}{\alpha a}+\cos\alpha a=\cos ka}$$

عندما $P=0$ فان

$$\cos\alpha a=\cos ka$$

$$\therefore\ \boxed{k=\alpha}$$

$$\epsilon=\frac{\hbar^2k^2}{2m}$$

هنا لا توجد قيم محظورة بالنسبة αa او ka

وهذه الحالة هي حالة الالكترون الحر بدون جهد دوري.

من المعادلة (٣ ـ ٤٧) والشكل (٣ ـ ١٣) يمكن استنباط المميزات الاساسية الآتية لنموذج الالكترون شبه الحر :-

أولاً : يتضمن طيف الطاقة لالكترون التوصيل عدداً من أنطقة الطاقة المسموح بها منفصلة بعضها عن بعض بمناطق طاقة ممنوعة .

ثانياً : يزداد عرض أنطقة الطاقة المسموح بها بازدياد قيم (αa) أي بازدياد قيم الطاقة ε .

ثالثاً : يتناقص عرض نطاق طاقة مسموح به مع زيادة قيمة P أي مع زيادة تقييد أو ترابط الالكترونات . وكما ذكرنا سابقاً . ان اقتراب قيمة P من اللانهاية يؤدي الى اقتراب عرض أنطقة الطاقة المسموح بها الى الصفر وعندئذ يصبح طيف الطاقة خطياً تقريباً . ن هنا لايتحقق للمعادلة (٣ ـ ٤٧) الا اذا أصبح $(\sin \alpha a)$ يساوي صفراً أي فقط عندما $(\alpha a = \pm j\pi)$ حيث j تساوي واحداً أو اثنين أو ثلاثة أو... الخ . وبموجب هذه النتيجة والمعادلة (٣ ـ ٣٧) نجد ان طيف الطاقة يعطى بالعلاقة :

$$\varepsilon_j = \frac{\alpha^2\hbar^2}{2m} = \frac{\pi^2 j^2 \hbar^2}{2ma^2} \qquad (٣ ـ ٤٩)$$

وهي ذات المعادلة (٣ ـ ٣٣) التي أشرنا اليها في بداية هذا البند .

رابعاً : يمكن الحصول من المعادلة (٣ ـ ٤٧) على طاقة الكترون بوصفها دالة لمتجه الموجة k كما في الشكل (٣ ـ ١٣) حيث اعتبرت $\left(P = \frac{3\pi}{2}\right)$ والواضح من هذا الشكل ان طاقة الكترون بوصفها دالة لمتجه الموجة هي داله غير متصلة أو غير مستمرة (discontinuous function) بسبب عدم استمرار منحني الطاقة عند قيم معينة لمتجه الموجة k . ان انقطاع الاتصال بين أجزاء منحني الطاقة يحدث عندما :-

$$k = \pm j\pi / a \quad ; \quad j = 1, 2, 3, \ldots \qquad (٣ ـ ٥٠)$$

ان قيم k في المعادلة (٣ ـ ٥٠) تحدد حدود مناطق برليون الأولى والثانية والثالثة .. الخ التي تظهر عندها فسح الطاقة الممنوعة . فالمنطقة الاولى تمتد من $\left(-\frac{\pi}{a}\right)$ الى $\left(+\frac{\pi}{a}\right)$ مروراً بقيمة الصفر والمنطقة الثانية يمتد جزؤها الموجب من $\left(\frac{\pi}{a}\right)$ الى $\left(\frac{2\pi}{a}\right)$ ويمتد جزؤها السالب من $\left(-\frac{\pi}{a}\right)$ الى $\left(-\frac{2\pi}{a}\right)$ وعلى المنوال نفسه

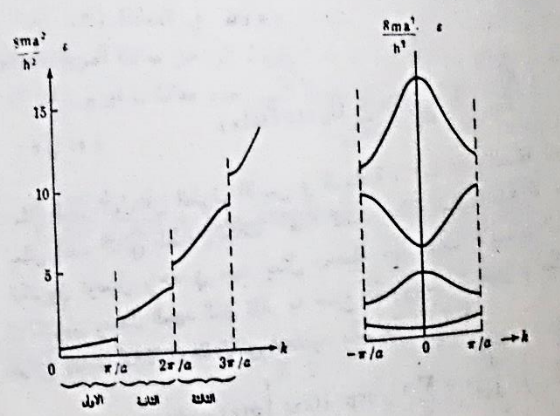
٢١٢

تمتد بقية المناطق [لاحظ أن الشكل (٣ ـ ١٣) أ يبين نصف دورة الطاقة لقيم k الموجبة فقط أي الاجزاء الموجبة من مناطق برليون] .

خامساً : لاي نطاق طاقة . تكون الطاقة دالة دورية لمتجه الموجة k . ن هذا يعني بقاء قيمة الطرف الأيسر من المعادلة (٣ ـ ٤٧) ثابتة عند التعويض عن قيمة k بالمقدار $\left(k \pm \frac{2\pi j}{a}\right)$ حيث j عدد صحيح . وبعبارة أخرى . توجد قيم كثيرة تكافىء متجه الموجة k ويمكن اختزالها لتصبح قيمة k ضمن منطقة برليون الاولى ولذلك تدعى بمتجه الموجة المختزل (reduced wave vector) ويحدد كالآتي :

$$-\frac{\pi}{a} \le k \le \frac{\pi}{a} \qquad (٣ ـ ٥١)$$

نفهم من هذا أن k لاتحدد بقيمة منفردة خاصة بل هي تمثل عدة قيم لمتجه الموجة $\left[k + \left(\frac{2\pi j}{a}\right)\right]$ ولكل من هذه القيم طاقاتها المقابلة (ε) . إن اختزال هذه القيم الى قيمة متجه الموجة المختزل يمكننا من تمثيل جميع الطاقات الممكنة لهذه القيم ضمن منطقة برليون الاولى . الشكل (٣ ـ ١٣) ب يبين طاقة الكترون ε بوصفها دالة لمتجه الموجة المختزل .



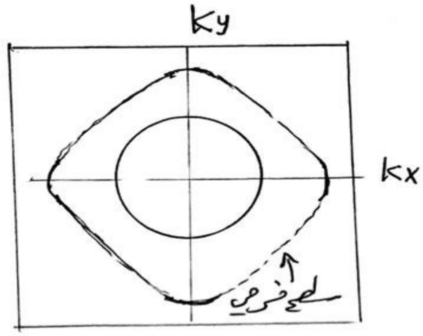
الشكل (٣ ـ ١٣) : (أ) تمثيل الطاقة ε بوصفها دالة لمتجه k بموجب جهد كرونج ـ بيني عندما يكون $p = 3\pi/2$. لاحظ فسح الطاقة عندما k تساوي $\frac{\pi}{a}$ و $\frac{2\pi}{a}$ و $\frac{3\pi}{a}$ التي تحدد مناطق برليون الاولى والثانية والثالثة . (ب) تمثيل الطاقة بوصفها دالة لمتجه الموجة المختزل .

٢١٣

7- سطح فرمي Fermi surface :

في نظرية الالكترون الحر ، تم تعريف سطح فرمي بانه الحد الفاصل بين المستويات المشغولة والمستويات الفارغة عند درجة الصفر المطلق. تكمن اهمية سطح فرمي ان الالكترونات القريبة منه هي المشاركة في عملية التوصيل الكهربائي والحراري.

عندما نأخذ الجهد الدوري للبلورة بنظر الاعتبار فان سطح فرمي الكروي لا يتأثر عندما تكون الطاقة قليلة. ولكن عند زيادة الطاقة والاقتراب من حافة منطقة برليون حيث يتشوه سطح فرمي الكروي كما في الشكل

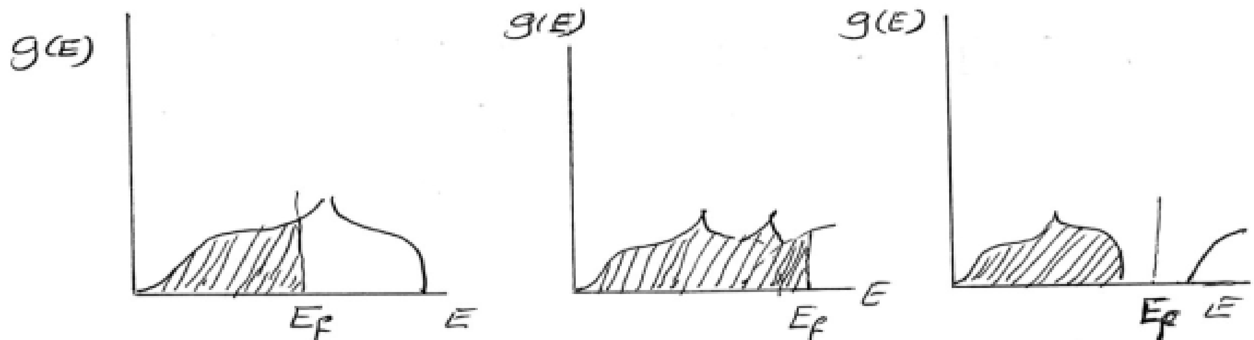


ايضا المستويات داخل سطح فرمي ممتلئة ، اما التي تقع خارج سطح فرمي فهي فارغة عند درجة حرارة T=0 . تؤثر الحرارة على سطح فرمي بصورة تدريجية والذي يحدد شكل سطح فرمي وهو شكل اسطح الطاقة الثابتة energy contour في تلك الحزمة حيث ان هذا السطح هو

$$\boxed{E(k) = E_F}$$

و E_F طاقة سطح فرمي ، سطح فرمي له خاصية التناظر الدوراني rotational symmetry كما في الشبكة البلورية ، مع زيادة كثافة الكترونات التكافؤ n فان سطح فرمي يتحول من الشكل الكروي في اسفل الحزمة الى الشكل الكروي المشوه مع زيادة n ويزداد هذا التشوه مع الوصول الى حافات منطقة برليون الاولى

في الموصلات احادية التكافؤ ، مستوى فيرمي بعيد عن حدود منطقة برليون وبالتالي تكون كروية ، الحزمة تكون نصف ممتلئة



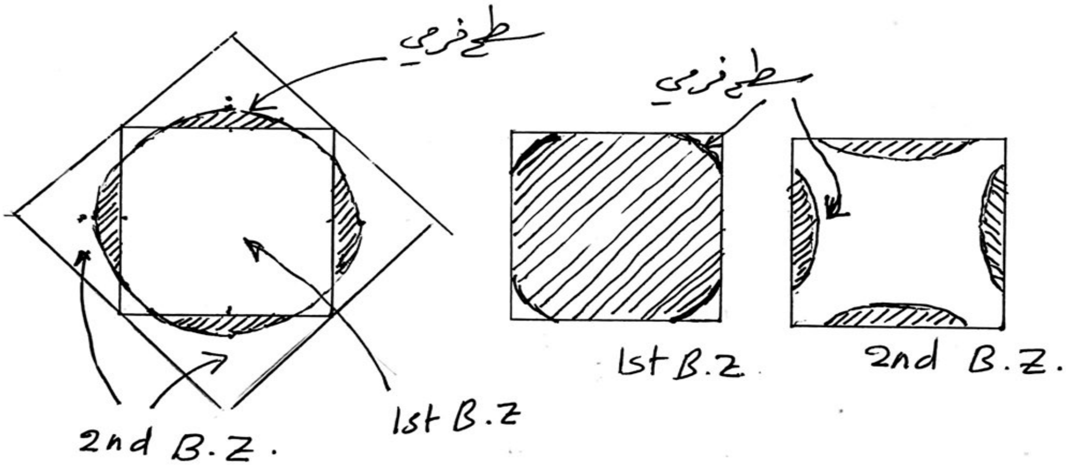
موقع سطح فيرمي في المعادن احادية التكافؤ — موقع طاقة فيرمي في المعادن ثنائية التكافؤ — موقع سطح فيرمي في العازل

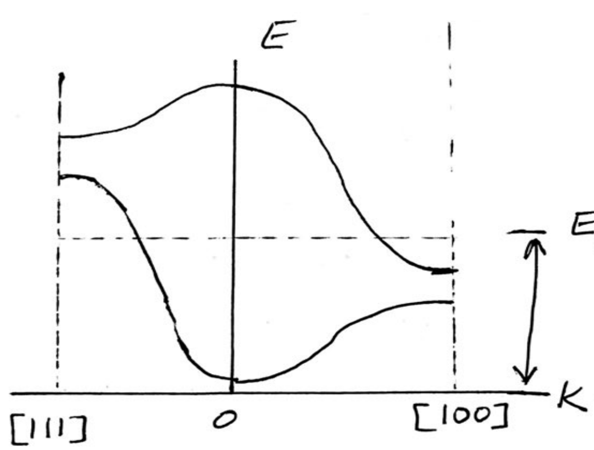
$$n = \int_0^{E_{fo}} g(E)\, dE$$

$$\boxed{E_{fo} = \frac{\hbar^2}{2m^*}(3\pi^2 n)^{2/3}}$$

في المعادن متعددة التكافؤ polyvalent metal هنا عدد الالكترونات كبير لذا فان سطح فيرمي سوف يمتد الى حدود منطقة برليون ، عند معالجة مثل هذه الحالات نفرض ان جهد البلورة صفراً ، لذا فان سطح فيرمي يكون كروي ويمتد من منطقة برليون الاولى ومنطقة برليون الثانية . الآن اذا كان جهد البلورة موجود فان شكل سطح فيرمي

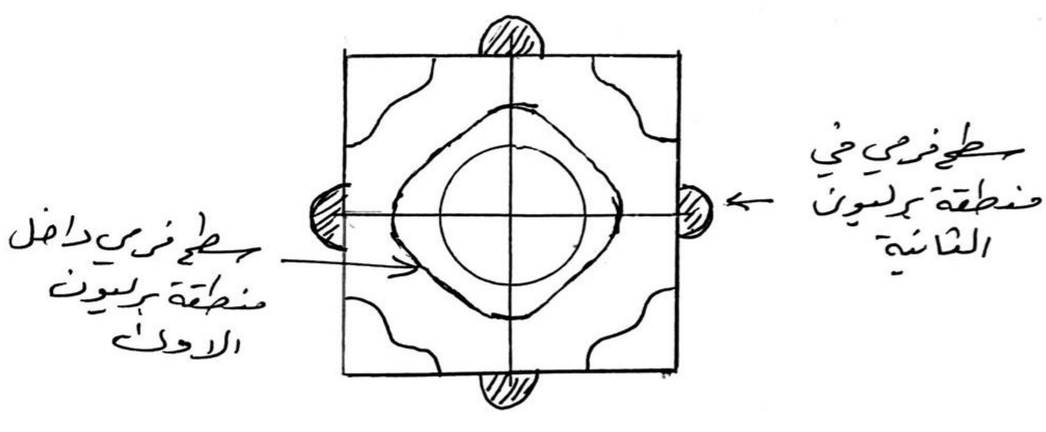
في منطقتي بريلوين الاولى والثانية سوف يتأثر ولكن هذا التأثير يكون بحدود الزوايا . التشويه في سطح فيرمي لا يأتي بالضرورة من جهد الشبكة فحسب بل يأتي من نتيجة تداخل الحزم مع بعضها البعض ويمكن ملاحظة ذلك برسم حزمتين متداخلتين في اتجاهين مختلفين [100] و [111] نلاحظ ان المستويات في الحزمة السفلى تمتلئ الى حدود E_F وما يزيد فانه ينتقل الى الحزمة العالية والتي بدورها تمتلئ الى حدود E_F .





نلاحظ هنا ان الالكترونات في اعلى الحزمة والتي انحنائها نحو الاسفل (وهي المنطقة التي تكون الكتلة الفعالة سالبة) هذه المنطقة توصف عادة بالفجوات حيث تنتقل الالكترونات الى الحزمة التالية تاركة مكانها الفجوات .

لنتصور شبيكة ببعدين فان منطقة برليون الاولى هي عبارة عن مربع في الفضاء K . نبدأ بملء الشبيكة تدريجياً بالالكترونات في البداية نحصل على شكل دائري داخل منطقة برليون الاولى ومع الاقتراب من حافة المنطقة الاولى يتشوه الشكل الدائري ، الاستمرار في اضافة الالكترونات تتعدى منطقة برليون الاولى والمنطقة المحظورة الى منطقة برليون الثانية كما في الشكل قبل ان يتم اشغال كافة المستويات في منطقة برليون الاولى



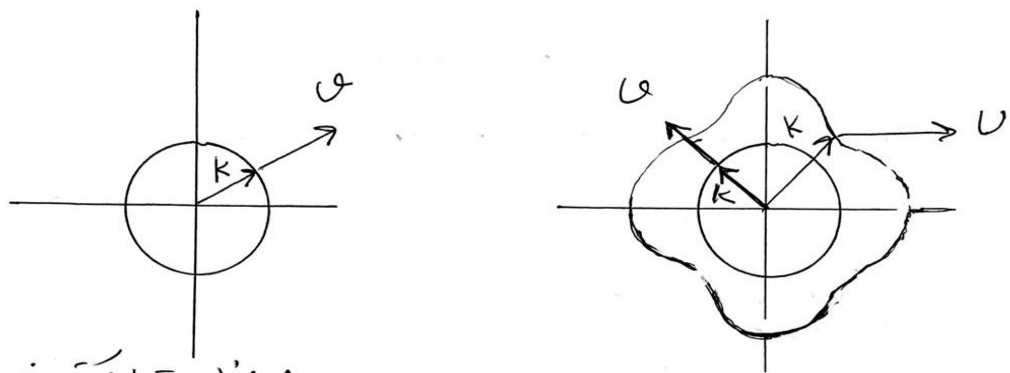
الف

8- سرعة الالكترونات بلوخ

في نموذج الالكترون الحر يمكن تعريف سرعة الالكترون

$$\boxed{v = \frac{\hbar k}{m_0}} \qquad (1)$$

حيث m_0 كتلة الالكترون ، السرعة هنا تتناسب مع k وهي موازية له كما في الشكل ، حيث ان سطح فيرمي كروي الشكل



في نظرية الالكترون الحر

في نظرية الحزم

عند تشوه سطح فيرمي فان السرعة v لا تكون بالضرورة بنفس اتجاه k ولدينا العلاقة التالية لحساب سرعة الالكترون

$$\vec{v} = \vec{\nabla}_k \, \omega(k) \qquad (2)$$

$$\boxed{\vec{v} = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k \, \varepsilon(k)} \qquad (3)$$

هذه الصيغة تصلح لاي حزمة لكي نحصل على سرعة الكترون بلوخ حوالي منتصف منطقة برليون الاولى فان العلاقة بين ε و k هي

$$\boxed{\varepsilon = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \qquad (4)$$

$$\boxed{\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}} \quad \text{———} \quad (4)$$

وبذلك تكون السرعة

$$\boxed{\upsilon = \frac{\hbar k}{m^*}} \quad \text{———} \quad (5)$$

تم الحصول على العلاقة (5) بتطبيق

$$\boxed{\upsilon = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k}}$$

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*} \Rightarrow \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k} = \frac{\cancel{2}\hbar^2 k}{\cancel{2}m^*}$$

$$\therefore \boxed{\upsilon = \frac{\hbar k}{m^*}}$$

هذه النتيجة تشبه نتيجة نظرية الالكترون الحر مع الفارق ان الكتلة هي الكتلة الفعالة m^* بدلاً من الكتلة الاعتيادية m_0

مثال: بين ان $\upsilon = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k}$

من نموذج الالكترون الحر:

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k} = \frac{2\hbar^2 k}{2m}$$

$$\therefore \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k} = \frac{\hbar k}{m}$$

كما هو معلوم ان الزخم $P = m\upsilon = \hbar k$

$$\therefore \boxed{\upsilon = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial k}}$$

-9

الكتلة الفعالة للالكترون (Electron effective mass)

الالكترون الواقع تحت تأثير الجهد الدوري للشبيكة يتعجل عند تسليط المجال الكهربائي الخارجي والالكترون تحت مثل هذه الظروف يتصرف كانه يمتلك كتلة فعالة m^* وقد تكون أكبر او اصغر من كتلته الاصلية. في بعض الاحيان تكون هذه الكتلة موجبة او سالبة. عند انتشار موجة مستوية في وسط تشتت فان سرعة الطور $\frac{\omega}{k}$ وسرعة المجموعة $V_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$. في الفضاء الثلاثي يكون وضع سرعة المجموعة

$$\boxed{\vec{V}_g = \vec{\nabla}_k \omega}$$

لدينا

$$\varepsilon = \hbar \omega$$

$$p = \hbar k$$

$$\boxed{v = \nabla_k \omega = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon}$$

اذا سلط المجال الكهربائي الخارجي على البلورة $\vec{E}$ فان التغير في الطاقة في زمن dt هو

$$d\varepsilon = F \cdot v \, dt = F\left(\frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon\right) dt \quad \text{—— (1)}$$

كذلك لدينا

$$d\varepsilon = \nabla_k \varepsilon \, dk \quad \text{—— (2)}$$

من معادله 1 و 2

$$F\cdot\frac{1}{\hbar}\nabla_k \mathcal{E}\,dt - \nabla_k\mathcal{E}\,dk = 0$$

$$\nabla_k\mathcal{E}\left[\frac{1}{\hbar}F\,dt - dk\right]=0$$

هنا $\nabla_k \mathcal{E}\neq 0$ فان

$$\frac{1}{\hbar}F\,dt - dk = 0$$

$$\therefore \boxed{F=\hbar\frac{dk}{dt}}$$

هذه العلاقة تعني ان القوة تساوي المعدل الزمني لتغير زخم البلورة $\hbar\vec{k}$ ، والتعجيل a يساوي

$$\vec{a}=\frac{d\vec{v}}{dt}$$

$$\vec{a}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k\frac{d\mathcal{E}}{dt}=\frac{1}{\hbar}\nabla_k(F\cdot v)$$

$$\vec{a}=\frac{1}{\hbar^2}\nabla_k\left[F\cdot\nabla_k\mathcal{E}\right]$$

$$\boxed{a=\frac{F}{m}}$$

$$\therefore \boxed{\frac{1}{m^*}=\frac{1}{\hbar^2}\nabla_k^2\mathcal{E}}$$

$$\boxed{\left(\frac{1}{m^*}\right)_{ij} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 \mathcal{E}}{\partial k_i \partial k_j}}$$

هنا الكتلة هي كمية ممتدة tensor والكتلة الفعالة تتناسب مع تحدب حزمة الطاقة

مثال : في نموذج الالكترون الحر ، بين ان الكتلة الفعالة للالكترون $m^* = m_0$.

من العلاقة بين $\mathcal{E}$ و k :

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_0}$$

$$\nabla_k \mathcal{E} = \frac{2\hbar^2 k}{2m_0}$$

$$\nabla_k^2 \mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{m_0}$$

$$\left(\frac{1}{m^*}\right) = \frac{1}{\hbar^2}\nabla_k^2 \mathcal{E}$$

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\cancel{\hbar^2}} \cdot \frac{\cancel{\hbar^2}}{m_0}$$

$$\therefore \; m^* = m_0$$

وهكذا نجد انه اذا كانت F تمثل القوة الخارجية المؤثرة على الالكترون في مادة صلبة دورية ذات بعد واحد وكان a يمثل التعجيل الفعلي لالكترون ناشيء عن كل من القوة الخارجية F وتفاعل الالكترون وجهد البلورة فأن الكترون بلوخ يتصرف مثل الكترون حر (في خارج المادة الصلبة) ذي كتلة فعالة لا تعطى بالعلاقة $F = m^* a$.

تختلف الكتلة الفعالة m^* عن كتلة الالكترون الحر m من حيث انها ليست كمية ثابتة وموجبة الاشارة دائماً ولكن تكون m^* مساوية لـ m عندما يكون الكترون بلوخ الكتروناً حراً وتعطى طاقته بالعلاقة $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

المعنى الفيزياوي للكتلة الفعالة: في نظرية الحزم ادخلنا تأثير تفاعل الالكترونات مع الجهد الدوري لانه عند تسليط مجال خارجي (قوة خارجية) على الالكترون فسوف يتعجل ولا يحتفظ بكتلته الحرة بل يتصرف وكان كتلته تساوي $(m \mp \Delta m)$. وبذلك تكون القوة المسلطة على الالكترون:

$$m^* a = (m \mp \Delta m)a$$

$$m^* = (m \mp \Delta m)$$

ويمكن الحصول على الخصائص الاساسية للكتلة الفعالة من نموذج البلورة في بعد واحد حيث تكون:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6.67)$$

أي أن مقلوب الكتلة الفعالة يساوي المشتق الثاني للشريط الطاقي. وعليه تكون m^* موجبة في الجزء السفلي من الشريط، وسالبة في الجزء العلوي. فالإلكترون إذن يتسارع تحت تأثير القوة الخارجية وهو في الجزء السفلي من

الشريط، ويتباطأ وهو في الجزء العلوي إلى أن تصل سرعته إلى الصفر في اللحظة التي تصل عندها الطاقة إلى قمة الشريط عند حافة منطقة برلوان.

أما قيمة m^* فتكون أكبر في الشريط الضيق منها في الشريط الواسع، وذلك لأن $\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}$ يكون صغيرًا في الشرائط الضيقة وتزداد قيمته في الشرائط العريضة. وكما مر معنا يكون الإلكترون اقوى ارتباطًا مع الذرة التي هو فيها في الشرائط الضيقة مما هو عليه في الشرائط العريضة. وهكذا فإن الكتلة الفعالة للإلكترونات المرتبطة بقوة في الشرائط الضيقة تكون اكبر منها للإلكترونات الضعيفة الارتباط في الشرائط العريضة.

وهذه الخصائص العامة للكتلة الفعالة (m^*) مرتبطة مع حقيقة أن الإلكترون في البلورة لا يتأثر فقط بالقوة الخارجية، بل هو واقع ايضًا تحت تأثير قوة داخلية ناتجة عن الجهد البلوري الدوري. ولو أطلقنا على هذه القوة الداخلية الرمز F_c (crystalline force)، فإن معادلة الحركة يمكن كتابتها على النحو:

$$\frac{d\upsilon}{dt}=\frac{1}{m}\left(F+F_c\right) \quad \text{.....................} (6.68)$$

وحيث أن F_c غير معروفة، نستطيع إعادة كتابة المعادلة (6.68) على النحو:

$$\frac{d\upsilon}{dt}=\frac{1}{m^*}F \quad \text{.....................} (6.69)$$

حيث يظهر أثر F_c من خلال استبدال الكتلة الفعالة بالكتلة العادية. وبمقارنة المعادلتين أعلاه، نحصل على:

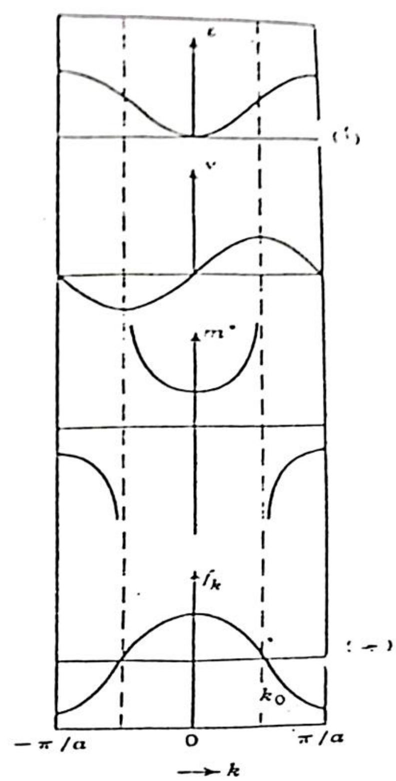
$$\left(\frac{m}{m^*}-1\right)F=F_c \quad \text{.....................} (6.70)$$

وتُظهر هذه المعادلة بوضوح بأن الفرق بين m، m^* سببه القوى البلورية الداخلية، وأن حركة الإلكترونات في البلورات تتأثر بهذه القوى الداخلية.

ويمكن قياس الكتلة الفعالة للإلكترونات تجريبيًا من خلال قياس بعض الخصائص الضوئية أو التوصيلية للبلورات، ومن هذه القياسات نستطيع أن نرسم طيف الطاقة للشريط $E_n(k)$.

ويمثل الشكل (6.13) كيفية تغير السرعة، والكتلة الفعالة (m^*) مع المتجه الموجي ضمن الشريط الطاقي.

ويوضح الشكل طاقة الحزمة E وسرعة المجموعة v وكتلة فعالة *m والنسبة *m/m بوصفها دالة لمتجة الموجه k



ويمكن توضيح المعنى الفيزيائي الكتلة الفعالة بدلالة القوة F اذ تمثل القوة الخارجية F_{ext} في بعد واحد نحصل على :

$$\frac{F_{ext}}{m^*} = \frac{dV}{dt} \qquad \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots 1$$

و يضرب طرفي المعادلة (1) بوساطة الكتلة الحرة أو الكتلة الفعلية وبدلالة المعادلة

$$m\frac{dV}{dt} = ma = F_{ext} + F_L = F \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots..2$$

حيث ان F_L يمثل قوة الشبيكة (الناتجة من الجهد الدوري للشبيكةنحصل على

$$m\frac{F_{ext}}{m^*} = m\frac{dV}{dt} = F_{ect} + F_L$$

وبتبسيط المعادلة نحصل على الكتلة الفعالة (m^*) بالصيغة الآتية

$$m^* = m\frac{F_{ext}}{F_{ext} + F_L} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots 3$$

وهكذا نجد ان السبب الأساسي لتصرف الكترون كأنه جسيم ذو كتلة ظاهرية او كتلة فعالة m^*. تختلف عن كتلته الفعلية m هو القوة المؤثرة في الالكترون بوساطة الشبيكة التي تنشأ نتيجة لتسليط مجال كهربائي خارجي على البلورة. ان قوة الشبيكة F_L تحدد مقدار التباين بين m, m^* بالمقدار والاشارة. فعندما تساعد قوة الشبيكة F_L القوة الخارجية (F_{ext}) تكون m^* موجبة وأصغر من m. اما عندما تكون قوة الشبيكة أصغر من القوة الخارجية وتعاكسها بالاتجاه تكون m^* موجبة وأكبر من m. ولكن اذا كان انحدار موجة الجهد الدوري للشبيكة شديداً بحيث تكون قوة الشبيكة معاكسة بالاتجاه وأكبر بالمقدار من القوة الخارجية اصبحت m^* كمية سالبة .

والآن ماهو المقصود فيزيائياً بان الكتلة الفعالة للإلكترون كمية سالبة ؟ الكتلة الفعالة السالبة تعني أنه عند انتقال الكترون من حالة كمية k الى حالة كمية أعلى $k + \Delta k$ يكون الزخم المنتقل الى الشبيكة من الالكترون أكبر من الزخم المنتقل (المكتسب) الى الالكترون من القوة الخارجية المؤثرة فيه المسببة عن تسليط مجال كهربائي خارجي . أن ذلك يحدث على الرغم من زيادة متجه الموجة k بمقدار dk تحت تأثير المجال الكهربائي المسلط ولكن هذه الزيادة تقرب الالكترون أكثر فأكثر من انعكاس براك الذي يؤدي الى نقصان اجمالي في الزخم وعند ذلك تكون الكتلة الفعالة سالبة . ولما كان انعكاس براك يحدث عند او بالقرب من حدود منطقة برليون الأولى كانت الكتلة الفعالة للالكترون سالبة في تلك المناطق.